

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-037004

(43)Date of publication of application : 04.03.1983

(51)Int.Cl.

C08F 4/00

C08G 59/68

C08G 85/00

(21)Application number : 56-135028

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.08.1981

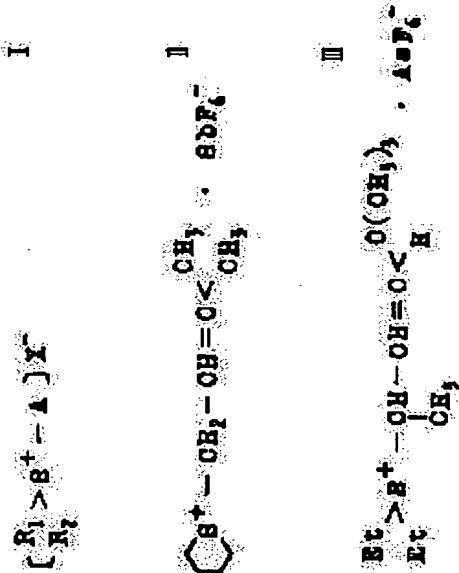
(72)Inventor : MORIO KAZUHIKO
MURASE HISASHI

(54) THERMOSETTING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A thermosetting composition having both a sufficient pot life and excellent high-temperature curability and being suitable for paints, adhesives, etc., prepared by mixing a cationically polymerizable organic substance with a specified sulfonium salt as a polymerization catalyst.

CONSTITUTION: The purpose thermosetting composition is prepared by mixing 100pts.wt. cationically polymerizable organic substance (e.g., epoxy resin) with about 0.05W15pts.wt. sulfonium salt of formula I, wherein R1 and R2 are each a hydrocarbon and A is an aryl group substituted with at least one aliphatic group, or a tert. aliphatic group and X is a non-nucleophilic anion. As examples of the sulfonium salt of formula I, there can be mentioned compounds of formulas II, III, etc. The sulfonium salt of formula I can be synthesized by reacting a corresponding sulfide with a Meerwein reagent such as triethyloxonium tetrafluoroborate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—37004

⑤ Int. Cl.³
C 08 F 4/00
C 08 G 59/68
85/00

識別記号

庁内整理番号
7445—4 J
6958—4 J
7445—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)3月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 熱硬化性組成物

⑯ 発明者 村瀬久

東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号旭電化工業株式会社内

⑰ 特 願 昭56—135028

⑱ 出 願 昭56(1981)8月28日

⑲ 出 願 人 旭電化工業株式会社

⑳ 発 明 者 森尾和彦

東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号旭電化工業株式会社内

東京都荒川区東尾久7丁目2番
35号

㉑ 代 理 人 弁理士 古谷馨

明 細 書

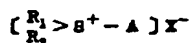
1. 発明の名称

熱硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. 必須の成分として、

- (1) 陽イオン重合性有機物質と、
(2) 一般式



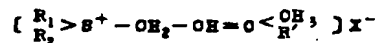
(式中、 R_1 、 R_2 は同一又は異なる置換又は非置換の炭化水素基で R_1 、 R_2 は環を形成していてもよい。 A は少なくとも1個の脂肪族基で置換されたアリル基又は三級脂肪族基から選択される基、 X は非求核性陰イオン)

で表わされるスルホニウム塩

とを含有することを特徴とする熱硬化性組成物。

2. スルホニウム塩が

一般式

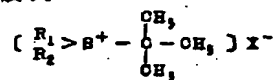


(式中、 R_1 、 R_2 、 X は上記に同じ、 R' は水素原子又はメチル基)

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

3. スルホニウム塩が

一般式



(式中、 R_1 、 R_2 、 X は上記に同じ)

で表わされる化合物である特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性組成物。

4. R_1 、 R_2 が置換又は非置換の脂肪族又は脂環族基である特許請求の範囲第1、2又は3項記載の熱硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は熱硬化性樹脂組成物に関する。詳しくは本発明はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂を比較的低温で短時間に硬化し、かつ室温で+

分長い可使時間を有する熱硬化性樹脂組成物に関する。

熱硬化性樹脂、たとえばエポキシ樹脂の硬化剤は数多く知られている。かかるエポキシ樹脂の硬化剤として要求されることは好ましい物性を有する硬化物を与えるものであるべきことは言うまでもないが、省エネルギー、使い易さの観点からは、できるだけ低温で硬化が可能であり、かつ速度の可使時間を有するものであることが好ましい。

また、たとえば感熱性電子・電気部品の絶縁・封入などを短時間の注型ないし成型時間で効率よく行うには、一層こうした特性を有することが重要となる。

かかる特性を有するエポキシ樹脂硬化剤にはアミン系の硬化剤が知られており、室温で50分以上の可使時間を有し、かつ100℃で5分の硬化性を有するものも知られているが、アミンの毒性の問題、耐溶剤性、耐水性、高温乃至高温での電気特性などの物性が不満足なばかり

か、より長い可使時間、より速い硬化速度が要求されている。

一方、酸無水物を硬化剤として含有するエポキシ樹脂組成物は、電気特性、耐熱性などの優れた硬化物を与えることが知られており、かかる組成物の硬化温度を低減化する試みもいくつか提案されているが、満足な可使時間と硬化性を兼ね備えたものはない。潜在性の硬化触媒としてよく知られているアミン- BF_3 錯体の中にはいくつか十分な可使時間と硬化時間を有するものも知られているが、十分な物性を得るためには高温に1~8時間保つことが必要であるばかりか、吸湿性で取扱いが困難であつたり、得られた硬化物の耐水性、耐薬品性がよくないという欠点を有する。さらに硬化に際して十分な注意を行わないと硬化物の表面にしわが発生する。

本発明者らは、こうした現状を考慮しつつ、満足な可使時間と高温硬化性を兼ね備えしかも吸湿性がなく、良好な物性を与えるカチオン重合触媒を広範囲に検討するうちに、アニオン部

分に PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 等の対応するプロトン酸が非常に強い酸であり、かつ非求核性のイオンを有し、カチオン性イオン原子に直接結合した1個又は2個以上の脂肪族基で置換されたアリル基または三級の脂肪族基を有するスルホニウム塩を硬化触媒としたエポキシ樹脂等のカチオン重合性有機物質組成物が有用であることを発見し本発明を完成した。

ところで芳香族、脂肪族ないし脂環族のスルホニウム塩は現在までもエポキシ樹脂と酸無水物硬化剤あるいはジシアンジアミド硬化剤の組合せからなる系に於いての潜在性のすぐれた硬化促進剤として知られている。しかしこのような場合は陰イオン部分として Cl^- 、 Br^- 、カルボキシレートなどの求核性陰イオンを有するスルホニウム塩を用いるのが好ましく、酸無水物やジシアンジアミド等の硬化剤を用いず、エポキシ樹脂とスルホニウム塩だけを用いた場合にはエポキシ樹脂を硬化することはできない。

スルホニウム塩には大別すると芳香族スルホ

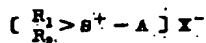
ニウム塩と脂肪族あるいは脂環族スルホニウム塩があるが、芳香族スルホニウム塩は一般に触媒能が乏しく、例えばトリフェニルスルホニウム塩類は陰イオン部に PF_6^- 、 AsF_6^- 等の陰イオンを用いてエポキシ樹脂と150℃~200℃に約1時間加熱しても硬化はみられない。一方、トリメチルスルホニウム塩のような単純なアルキル置換スルホニウム塩はトリフェニルスルホニウム塩のごとき芳香族スルホニウム塩と比較すると活性は高いがやはり硬化には150℃以上の高温を要する。アリル基を1つ導入した脂肪族スルホニウム塩は、活性がより高くなるがやはり硬化には通常150℃以上の高温を要する。

ところが本発明の如く、アリル基の例えば1位にメチル基を1個乃至2個導入したり、あるいは α -ブチル基のごとき三級のアルキル基を導入するだけで硬化性は著しく、改良され100℃以下でも硬化可能な、しかも速度の可使時間(例えば室温で数日~1ヶ月)を有する組成物

を得ることができるのである。

本発明の熱硬化性組成物は必須の成分として、

- (1) 陽イオン重合性有機物質と、
- (2) 一般式



(式中 R_1 , R_2 は同一又は異なる置換又は非置換の炭化水素基で R_1 , R_2 は環を形成していてもよい。A は少なくとも1個の脂肪族基で置換されたアリル基又は三級脂肪族基から選択される基、X は非求核性陰イオン)

で表わされるスルホニウム塩

とを含有するものである。

本発明に用いられる陽イオン重合性有機物質(1)としては、酸重合性又は酸硬化性有機物質、とりわけエポキシ樹脂が好ましく用いられる。

本発明に使用されるエポキシ樹脂としては従来公知の芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。ここで芳香族エポキシ樹脂として特に好ましいもの

レンオキサイド付加物のポリグリシジルエーテルがあり、その代表例としては、1,4-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル、グリセリンのトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールのジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールのジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の脂肪族多価アルコールに1種又は2種以上のアルケンオキサイド(エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド)を付加することにより得られるポリエーテルポリオール、ポリグリシジルエーテルが挙げられる。さらに脂肪族高級アルコールのモノグリシジルエーテルやフェノール、クレゾール又はこれらにアルケンオキサイドを付加することにより得られるポリエーテルアルコールのモノグリシジルエーテル等も希釈剤として配合することができる。

本発明の陽イオン重合性有機物質としてはこれらの芳香族エポキシ樹脂、脂環族エポキシ樹脂又は脂肪族エポキシ樹脂を単独でも使用する

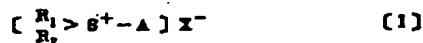
は、少なくとも1個の芳香族核を有する多価フェノール又はそのアルケンオキサイド付加体のポリグリシジルエーテルであつて、例えばビスフェノールA又はそのアルケンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によつて製造されるグリシジルエーテル、エポキシノボラック樹脂が挙げられる。また脂環族エポキシ樹脂として特に好ましいものとしては少なくとも1個の脂環を有する多価アルコールのポリグリシジルエーテル又はシクロヘキサセン又はシクロペンテン環含有化合物を過酸化水素、過酸等の過酸を酸化剤でエポキシ化することによつて得られるシクロヘキサセンオキサイド又はシクロペンテンオキサイド含有化合物がある。ポリグリシジルエーテルの代表例としては、水素添加ビスフェノールA又はそのアルケンオキサイド付加体とエピクロルヒドリンとの反応によつて製造されるグリシジルエーテルが挙げられる。

さらに脂肪族エポキシ樹脂として特に好ましいものは脂肪族多価アルコール又はそのアルキ

ことができるが、所望の性能に応じて適当に配合することが望ましい。かかるエポキシ樹脂としてはエポキシ当量60-1000のものが好ましい。

本発明の陽イオン重合性有機物質として使用可能なその他の酸重合性または酸硬化性有機物質としてはエビスルフィド樹脂、環状エーテル、ラクトン、ビニルエーテル、フェノール/ホルムアルデヒド樹脂等の有機物質が挙げられる。かかる陽イオン重合性有機物質は単独或いは二種以上の混合物として使用できる。

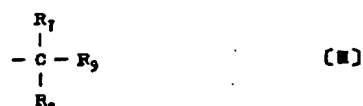
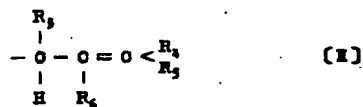
本発明に用いられる特定のスルホニウム塩(2)は下記一般式(1)で表わされる。



ここで R_1 , R_2 は同一又は相異なる置換又は非置換の炭化水素基で好ましくは脂肪族又は脂環族基であり、 R_1 , R_2 は環を形成していてもよく、また基中に不飽和結合、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン基、水酸基、カルボキシ基、エ

エステル基、エーテル基、シアノ基、カルボニル基、スルホン基、チオエーテル基等の官能基を含むことができる。

Aは少なくとも1個の脂肪族基で置換されたアリル基または三級脂肪族基であり、次の一般式〔I〕又は〔II〕で表わされる基である。



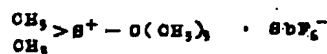
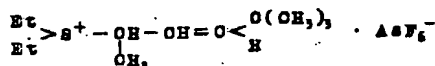
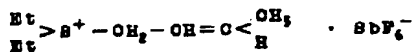
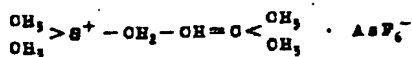
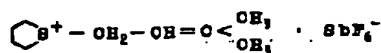
(ここでR₁～R₄は水素原子または置換または非置換の脂肪族基、好ましくはアルキル基であり、R₁～R₄のうち少なくとも1個は置換または非置換の脂肪族基、好ましくはアルキル基であることが必要である。またR₁～R₃は置換または非置換の脂肪族基、好ましくはアルキル基から選択される。)

Xは非求核性陰イオンであり、式MQ_m⁻(Mは

トリエチルオキソニウムテトラフルオロボレートのときメーラワイン試薬を反応させることにより好収率で合成することも可能である。

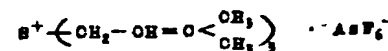
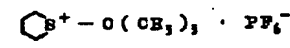
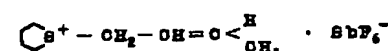
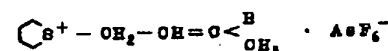
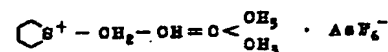
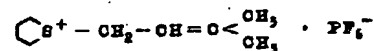
また三級脂肪族基をスルフィドと反応させる場合は対応するアルコールを出発物質として酸性条件下で反応を行いスルホニウム塩を得ることができる。

上記一般式〔I〕で表わされるスルホニウム塩としては、例えば次に示す化合物等が挙げられる。



B, P, Sb, As, Fe, Al, Sn, Zn, Ti又はOdから選択される原子で好ましくはB, P, As又はSbである。Qはハロゲン原子、mは1～6の数である。)で示することができる。Xとして好ましいものとしてはBF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻等が挙げられる。又、非求核性陰イオンXとしては場合によつては式MQ_m⁻OH(式中M, Q, mは上記に同じ)で示される陰イオンも用いることができる。さらに他の非求核性陰イオンとしては過塩素酸イオン(O₂ClO₄⁻)、トリフルオロメチル硫酸イオン(OTf₃SO₃⁻)、フルオロスルホン酸イオン(FSO₃⁻)、トルエンスルホン酸イオン、トリエトキシベンゼンスルホン酸イオン等が挙げられる。

こうしたスルホニウム塩は比較的容易に合成され、例えば対応するスルフィドを活性の高いアルキルハライドと反応させハロゲン陰イオンを有するスルホニウム塩を合成し、しかる後にHMQ_m, NaMQ_m, KMQ_m, NH₄MQ_m(M, Q, mは上記に同じ)等の試薬により陰イオン交換を実施しても得られるし、あるいは直接的にスルフィドに



本発明の熱硬化性樹脂組成物は陽イオン重合性有機物質(1)100重量部に対して前記一般式〔I〕で表わされる特殊スルホニウム塩(2)を好ましくは0.05乃至15重量部、より好ましくは0.1乃至10重量部含有する。

かかる本発明の組成物は一般に25℃の粘度で1乃至1,000,000センチポイズの液状あるいは高粘度流動性のある粉末もしくは固体の

状態であるが、50℃乃至150℃に加熱することにより30分以内に硬化反応が起こり、非粘着性の硬化物を得ることができる。また150℃ないしそれ以上の温度では数十秒～数秒あるいは1秒以下で硬化する。

さらに本発明の組成物は弱塩基性化合物を0.001～5重量%配合すると可使用時間が飛躍的に向上する。かかる弱塩基性化合物としてはN-メチルピロリドン、カプロラクトン、ジメチルホルムアミド等のアミド類、テトラメチルウレア等の尿素誘導体、スルホキサイド類、オキサゾリン類やニトリル類等の化合物が挙げられる。

本発明の組成物には、さらにカチオン重合を損なわない範囲で増粘のための増粘剤や改質のための非反応性の樹脂やプレポリマーを配合することができる。また例えば電気特性等の物性を改良する目的などのため有機カルボン酸や酸無水物を使用したり、あるいはゴム弾性等の物性をもたせるなどの目的でポリオールを混合する

のもよい。

またプリブレグ等の製造や、他の目的のために本発明のスルホニウム塩と併用して他のたとえばより高温で硬化反応を行うことの可能な硬化剤乃至硬化触媒を配合するものもよい。

本発明の組成物はさらに顔料、染料、増量剤、難燃剤、静電防止剤、硬化促進剤、密着性改良剤、流れ調整剤、界面活性剤などと混合しても用いられる。これらの添加剤の量は機能と硬化性のバランスで決められるが、こうした組成物は金属、木材、ゴム、プラスチック、ガラス、セラミックス製品等に使用することができる。

本発明組成物の具体的用途としては、例えば保護、ツヤ出しワニス、インキ、塗料、接着剤、絶縁材料、積層板、構造材料、プリブレグ、ガラス繊維等の強化繊維の含浸材料、成形材料とりわけ高速度状成形、注型材料、各種部品の封止材料、結合材料などを挙げることができる。

本発明の組成物は常温において可使用時間が長く、100℃以下の加熱により短時間で硬化し、

高温硬化性にすぐれ、しかも吸水性がなく、硬化物の耐水性、耐薬品性、電気特性に優れた硬化物を与えることができる。

以下実施例によつて本発明の有効性を更に具体的に説明するが本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に制約されるものではない。

実施例1

BRL-4221（脂環式エポキシ樹脂：ユニオンカーバイド社製）100重量部と種々のスルホニウム塩5.0重量部からなる配合物を調製し、各々約500マをとり、150℃に加熱した熱板上（日新科学株式会社製ゲル化試験器GT-D型）でゲル化時間を測定した。結果を表1にまとめて示した。

表

1

試料名	スルホニウム塩	ゲル化時間
1	トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート (比較例)	1 時間以上
2	トリメチルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート (比較例)	5 0 分以上
3	アリルアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート (比較例)	7 分
4	ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	1 秒
5	ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート	1 秒以下
6	ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート	1 秒以下
7	クロチルアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート	5 0 秒
8	クロチルアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート	7 秒
9	ジメチルブレンニスルホニウムヘキサフルオロアルセネート	1 秒以下
10	ε-ブチルアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロホスフェート	1 秒以下
11	ε-ブチルアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート	1 秒以下
12	トリブレンニスルホニウムヘキサフルオロアルセネート	1 秒以下

実施例 2

ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート 5 重量部を EP-4100 (旭電化製ビスフェノール A 型エポキシ樹脂) 及び ERL-4221 100 重量部に溶解せしめた試料をそれぞれ調整し、下記の温度でゲル化時間を測定した。結果を表 I に示す。

表 I

温度	EP-4100	ERL-4221
150℃	1 秒	1 秒以下
125℃	1 2 秒	4 秒
100℃	1 分 5 0 秒	4 0 秒

実施例 3

ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 0.5 重量部と ERL-4221 100 重量部からなる組成物は 150℃でのゲルタイムは 1 秒以下という速硬化性を示す。この組成物を 75℃で 2 時間加熱したところ強固な透明な固態物が得られた。さらに 140℃で後硬化を行うと熱変形温度 160℃以上の固態

物が得られる。硬化物は耐水性、耐薬品性、電気絶縁性に優れていた。

実施例 4

ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート 1 重量部と EP-4100 100 重量部からなる組成物を実施例 3 と同様に硬化せしめた硬化物は熱変形温度 160℃、煮沸吸水 (5 時間) 0.5 %、体積抵抗率 $>10^{13}$ Ω・cm、誘電率 (室温 ~ 150℃, 50 Hz ~ 1 MHz) 5.5 ~ 8.5 を示した。

実施例 5

ブレンニアトトラメチレンスルホニウムヘキサフルオロアルセネート 2 重量部と ERL-4221 100 重量部からなる組成物を 70℃で 1 時間硬化せしめることによつて得た硬化物は十分強固なものであつたが 160℃でさらに 4 時間後硬化した硬化物は熱変形温度 170℃以上を示した。また電気特性も良好であつた。

実施例 6

実施例 3, 4, 5 の組成物の可使時間はそれ

それ直後でおよそ1ヶ月、1ヶ月、1週間であつた。実施例8の組成物に弱塩基性化合物としてN-メチルピロリドンをも0.05重量部添加した組成物は可使時間が4倍以上に延長した。以上の例から本発明の組成物は可使時間が長く、しかも高温硬化性に優れ、100℃以下でも硬化可能であることが明白である。

出願人代理人 古 谷 昭